

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 09 d, 5/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

22 g, 5/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2161 591

Aktenzeichen: P 21 61 591.8

Anmeldetag: 11. Dezember 1971

Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Hydrophilierung fester Oberflächen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie, 4150 Krefeld

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Klein, Helmut, Dipl.-Chem.; Peppmüller, Reinmar, Dipl.-Chem. Dr.;
4150 Krefeld

DT 2161 591

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie. - 415 Krefeld - Postfach 570

"Hydrophilierung fester Oberflächen"

PATENT-ABTEILUNG

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen
Kl/Da

Telefon-Durchwahl
338- 459

Datum
10. Dezember 1971

Eine unangenehme Erscheinung ist die Schlierenbildung auf Windschutzscheiben von Verkehrsmitteln aller Art bei Benetzung mit Wasser, z.B. Regen. Diese Schlierenbildung hat ihre Ursache in der Ablagerung hydrophober Verschmutzungen, so daß Wasser die Windschutzscheiben nicht benetzt. Die durch die Nichtbenetzung erzeugte Lichtstreuung reduziert die Sicht drastisch, wodurch ein Sicherheitsrisiko gegeben ist.

Man kann die hydrophoben Verschmutzungen mit pulverförmigen Mitteln beseitigen, die eine große Oberfläche besitzen. Solche Mittel sind z.B. Kieselsäure, Kaolin, Kreide und ähnliche. Der anfängliche Erfolg wird aber nach kurzer Zeit durch neuerliche Ablagerungen hydrophober Stoffe zunichte gemacht.

Auch der Zusatz von grenzflächenaktiven Reinigungsmitteln wurde versucht, hatte aber lediglich die Wirkung, daß gröberer Schmutz leichter entfernt wurde.

Die Hydrophobierung der Scheiben in einer Autowaschstraße durch den zum Stand der Technik gehörenden Einsatz wasserlöslicher, kationaktiver Mittel als "Wasserverdränger" zur Verkürzung der Trocknung nach der Wäsche verursacht bei nachfolgender Fahrt über regennasse Straßen Schlierenbildung auf den Scheiben mit erheblicher Sichtbehinderung.

Seit dem Gebrauch von Geschirrspülmaschinen ist es bekannt,

309824/1016

Ⓢ 0653830 Ⓢ 3381 f Tetrapol Krefeld - Bäckerpfad 25 - Station - Krefeld Hbf. - Bahnanschluß: Krefeld

- 2 -

BAD ORIGINAL

- 2 -

Q

daß das fleckenlose Trocknen des Geschirres nach dem Reinigungsvorgang nicht erreicht wird. Trotz Einsatzes grenzflächenaktiver Verbindungen als sogenannte Klarspülmittel bleiben weisse, fleckenartige Ablagerungen zurück. Sie entstehen dadurch, daß sich zum Schluß auf der Geschirroberfläche das Wasser tropfenförmig verteilt und die Härtebildner des Wassers sich an diesen Stellen ablagern.

Es ist bekannt, daß in Laboratorien zur Entfettung von Büretten u.ä. aggressive Reinigungsmittel, wie Chromschwefelsäure, eingesetzt werden müssen, um einen einwandfreien Ablauf wäßriger Lösungen an den Wandungen zu gewährleisten.

Es wurde nun gefunden, daß alle vorbeschriebenen durch hydrophobe Verschmutzungen und/oder kationaktive Verbindungen bedingten Nachteile an festen Oberflächen bei Benetzung durch Wasser oder wäßrige Lösungen vermieden werden, wenn man erfindungsgemäß die festen Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung eines kationaktiven Polyelektrolyten behandelt. Als kationaktive Polyelektrolyte kommen polymere Äthylenimine, polymeres Dimethylaminoäthylmethacrylat oder -acrylat oder Mischpolymerisate der genannten Stoffe mit nichtionogenen Monomeren, wie Acrylamid, Acrylnitril usw., bzw. Derivate dieser Verbindungen, infrage. Die beispielhaft angeführten Stoffe begrenzen den Erfindungsgegenstand nicht. Die Polyelektrolyte gelangen zweckmässig in einer Konzentration von 0,001 bis 40% in Form wäßriger Lösungen zum Einsatz. Die erfindungsgemässen wasserlöslichen Polyelektrolyte können für sich allein, aber auch in Kombination mit nichtionogenen Tensiden und/oder Hydroxylverbindungen zum Einsatz gelangen.

Die Erfindung sei an Hand der folgenden Beispiele weiter belegt:

Beispiel 1

Einer 1 l fassenden Scheibenwaschanlage werden 25 ml einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von Polytrimethylammoniumchloräthylmethacrylat mit einem Molgewicht von ca. 1 000 000 zugesetzt.

2161591

Mit dieser Lösung liefert der Scheibenwäscher einen auch bei starkem Gegenwind nicht zerplatzenden Wasserstrahl, der vom Scheibenwischer zu einem klar durchsichtigen, zusammenhängenden Sichtausschnitt über die Windschutzscheiben gezogen wird.

Beispiel 2

Eine 1 l fassende Scheibenwaschanlage wurde mit einer 1%igen Lösung eines Reinigungs- und Hydrophilierungsmittels folgender Zusammensetzung versehen:

- 50 Teile Polytrimethylammoniumäthylmethacrylat
(40% in Wasser), MG ca. 50 000
- 10 Teile Monononylphenolpolyglykoläther
(mit 9 Äthylenoxid)
- 6 Teile Äthanol
- 34 Teile Wasser

Effekt wie in Beispiel 1 mit der Maßgabe, daß die Scheibe nach Abstellen des Wischers klar auf trocknet.

Beispiel 3

Eine 1 l fassende Scheibenwaschanlage wurde mit einer 1%igen Lösung eines Reinigungs- und Hydrophilierungsmittels folgender Zusammensetzung versehen:

- 50 Teile Polytrimethylammoniumäthylmethacrylat
(40% in Wasser), MG ca. 50 000
- 10 Teile Monononylphenolpolyglykoläther
(mit 14 Äthylenoxid)
- 7,5 Teile Polyäthylenoxid mit ca. 60% Äthylenoxid und
40% Propylenoxid
- 32,5 Teile Wasser

Man erzielte eine vollkommen schlierenfreie, klar durchsichtige Wischfläche, die nach Abstellen des Wischers klar auf trocknete.

Beispiel 4

Es wurden 9 Reagenzgläser mit einem in Autowaschstraßen üblichen kationaktiven Hydrophobierungsmittel behandelt und mit Leitungswasser kräftig ausgespült. Das Wasser vermochte nicht mehr die Glaswand zu benetzen.

- a) Anschliessend wurden die Reagenzgläser 1-3 mit einer 1%igen Lösung von 9-Ato-Nonylphenol 5 Minuten lang geschüttelt und wieder mit Leitungswasser kräftig gespült. Auch danach riss der Wasserfilm sofort wieder unter Tropfenbildung auf.
- b) Die Reagenzgläser 4-6 wurden mit einer 1%igen Polytrimethylammoniumchloridäthylmethacrylat-Lösung geschüttelt. Danach war eine Hydrophilierung des Glases deutlich zu erkennen; der Wasserfilm riss jedoch noch stellenweise auf.
- c) Die Reagenzgläser 7-9 wurden mit einer 1%igen Lösung nach Beispiel 2 kurz geschüttelt. Anschliessend wurden sie sofort wieder von Wasser benetzt und konnten auch nicht mehr hydrophobiert werden. Auch nach 10maligem Ausspülen mit Leitungswasser blieb die Benetzbarkeit erhalten.

Beispiel 5

Eine Bürette, an deren Innenwand das Wasser perlartig ablief, wurde mit einer 1%igen Lösung nach Beispiel 3 behandelt. Anschliessend wurde mehrmals mit reinem Wasser nachgewaschen. Danach lief das Wasser gleichmäßig ohne Tropfenbildung ab.

Beispiel 6

Eine Geschirrspülmaschine wurde mit einem handelsüblichen Reinigungsmittel beschickt. Dem Spender für das Klarspülmittel wurde ein Vorrat an 0,5%iger wässriger Lösung eines Polytrimethylammoniumchloridäthylmethacrylates (M_n ca. 1 000 000) zugesetzt.

Die gespülten Gläser und Teller wiesen nach dem Trocknen einen absolut fleckenfreien Hochglanz auf.

Beispiel 7

Es wurden 6 Reagenzgläser nach Beispiel 4 hydrophobiert und anschliessend 3 Gläser nach Absatz 4c weiterbehandelt mit dem Unterschied, daß eine 1%ige Lösung des folgenden Reinigungs- und Hydrophobierungsgemisches angewendet wurde:

2161591

67 Teile Polyäthyleniminlösung (30%, MG ca. 50 000)
10 Teile Nonylphenolpolyglykoläther (9 Äthylenoxid)
6 Teile Äthanol
1 Teil Essigsäure
34 Teile Wasser

Es trat sofort wieder Benetzung ein, die auch nach 10maligem
Ausspülen mit Leitungswasser erhalten blieb.

In Betracht gezogene Druckschriften:

FEY: "Chemisch-technische Vorschriftensammlung"
Stuttgart 1952
S.102

DT-PS 1 255 837

DT-AS 1 139 229

309824/1016

BRUNNEN

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Hydrophilierung fester Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer wäßrigen Lösung eines kationaktiven, höhermolekularen Polyelektrolyten behandelt werden.
- 2.) Hydrophilierung fester Oberflächen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationaktive Polyelektrolyt in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,001 bis 40% zur Anwendung kommt.
- 3.) Reinigung und Hydrophilierung fester Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß den kationaktiven Polyelektrolyten nichtionische Tenside und/oder Hydroxyverbindungen und/oder Polyalkylenglykole zugesetzt werden.

DE 2,161,591

DE 21 61 591

Job No.: 1505-90079

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 21 61 591
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.: C 09 d, 5/00
German Cl.: 22 g, 5/00
Filing No.: P 21 61 591.8
Filing Date: December 11, 1971
Publication Date: June 14, 1973

HYDROPHILIZATION OF SOLID SURFACES

Inventors: Dipl.-Chem. Helmut Klein
Dipl.-Chem. Dr. Reinmar
Peppmüller
4160 Krefeld

Applicant: Chemische Fabrik Stockhausen &
Cie, 4150 Krefeld

Fogging on the windshields of vehicles of all kinds when they are wetted with water, for example rain, is an unpleasant phenomenon. This fog formation has its origin in the deposition of hydrophobic dirt, so that water does not wet the windshield. The scattering of light produced by the nonwetting reduces visibility drastically, which is a safety risk.

The hydrophobic dirt can be removed with powdered agents that have a large surface area. Such agents are, for example, silica, kaolin, chalk and the like. The initial good result, however, is ruined after a short time by the further deposits of hydrophobic substances.

The addition of surface-active cleaning agents has also been attempted, but it only has the effect of removing coarser dirt more easily.

The hydrophobization of the windshield in a carwash through the use of water-soluble cationic agents as "water displacers" to shorten the drying time after washing, which belongs to the prior art, gives rise to the formation of fog on the windshield and a considerable degree of poor visibility when the vehicle is subsequently driven over rainy streets.

It has been known since dishwashing machines have come into use that spot free drying of the dishware after the wash cycle is not achieved. In spite of the use of surface-active compounds as the so called clear rinse agents white, spot-like deposits remain behind. They result from the fact that in the end the water becomes distributed on the surface of the dishes in the form of drops and the water hardeners in the water are deposited at these sites.

It is known that aggressive laboratory cleaning agents like chromosulfuric acid, among others, have to be used to degrease burettes, etc., in order to guarantee flawless runoff of aqueous solutions on the walls.

It was now found that all of the described disadvantages caused by hydrophobic dirt and/or cationic compounds on solid surfaces when they become wet with water or aqueous solutions can be avoided if the solid surfaces are treated in accordance with the invention with an aqueous solution of a cationic polyelectrolyte. Possibilities as cationic polyelectrolytes are polymer ethyleneimines, polymer dimethylaminoethyl methacrylate or acrylate or mixed polymers of the said substances with nonionic monomers like acrylamide, acrylonitrile, etc., or derivatives of these compounds. The substances listed as examples do not limit the object of the invention. The polyelectrolytes can expediently be used in a concentration from 0.001 to 40% in the form of aqueous solutions. The water-soluble polyelectrolytes in accordance with the invention can be used by themselves but they can also be used in combination with nonionic surfactants and/or hydroxyl compounds.

The invention is substantiated further by means of the following examples.

Example 1

25 mL of a 0.5% aqueous solution of polytrimethylammoniumchloroethyl methacrylate with molecular weight of about 1,000,000 is added to a 1-L windshield washer unit. With this solution the windshield washer produces a jet of water that does not break up even when there is a strong headwind and that is drawn by the windshield wiper over the windshield to form a clearly transparent cohesive viewing sector.

Example 2

A 1-L windshield washer unit was filled with a 1% solution of a cleaning and hydrophilization agent of the following composition:

- 50 parts polytrimethylammoniummethyl methacrylate (40% in water), M_w about 50,000
- 10 parts monononylphenol polyglycol ether (with 9 ethylene oxide units)
- 6 parts ethanol
- 34 parts water

The effect is the same as in Example 1 except that the windshield dries clear after stopping the wiper.

Example 3

A 1-L windshield washer unit was filled with a 1% solution of a cleaning and hydrophilization agent of the following composition:

50 parts polytrimethylammoniumethyl methacrylate (40% in water), M_w about 50,000

10 parts monononylphenol polyglycol ether (with 14 ethylene oxide units)

7.5 parts polyalkylene oxide with about 60% ethylene oxide and 40% propylene oxide

32.5 parts water

A completely fog free completely transparent white surface that dried clear after stopping the wiper was achieved.

Example 4

9 test tubes were treated with a cationic hydrophobizing agent that is customarily used in carwashes and thoroughly rinsed with tap water. The water was no longer able to wet the glass wall.

a) Test tubes 1-3 were shaken with a 1% solution of 9-etononylphenol for 5 minutes and again vigorously rinsed with tap water. After this the water film immediately broke up and formed drops.

b) Test tubes 4-6 were shaken with a 1% polytrimethylammonium chloride ethyl methacrylate solution. After that hydrophilization of the glass could clearly be recognized; however, the water film still broke up here and there.

c) Test tubes 7-9 were briefly shaken with a 1% solution as in Example 2. Then they were immediately rewetted with water and could be hydrophobized no further. The wetability continued to be maintained even after rinsing 10 times with tap water.

Example 5

A burette, on whose inside wall the water ran off in beads, was treated with a 1% solution as in Example 3. Then it was washed again several times with pure water. After that the water ran off uniformly without the formation of drops.

Example 6

A dishwashing machine was loaded with a commercial detergent. A supply of 0.5 aqueous solution of polytrimethylammonium chloride ethyl methacrylate (M_w about 1,000,000) was added to the clear rinse dispenser.

The rinsed glasses and plates exhibited absolutely spot free high gloss after drying.

Example 7

6 test tubes were hydrophobized as in Example 4 and then 3 test tubes were retreated as in Section 4c except that a 4% solution of the following cleaning and hydrophobization mixture was used:

67 parts polyethyleneimine solution (40%, M_w about 50,000), 10 parts monononylphenol polyglycol ether (with 9 ethylene oxide units)

10 parts nonylphenol polyglycol ether (9 ethylene oxide)

6 parts ethanol

1 part acetic acid

34 parts water

Wetting again occurred immediately and continued to exist even after rinsing 10 times with tap water.

Publications taken into consideration:

FEY: "Chemical Industrial Rules Collection" Stuttgart 1952, p 102

DT Patent 1 255 837

DT Auslegeschrift Patent 1 139 229

Claims

1. Hydrophilization of solid surfaces, which is characterized by the fact that they are treated with aqueous solution of a cationic high molecular polyelectrolyte.
2. Hydrophilization of solid surfaces as in Claim 1, which is characterized by the fact that the cationic polyelectrolyte is used in aqueous solutions in a concentration from 0.001 to 40%.
3. Cleaning and hydrophilization of solid surfaces, which is characterized by the fact that nonionic surfactants and/or hydroxy compounds and/or polyalkylene glycols are added to the cationic polyelectrolytes.

<p>37725U-AG. A91-G2. CHFS.11-12-71. DT-161591. U27. Chemische Fabrik Stockhausen and Cie. *DT-2161591-Q. .klpe. C 09d-05/00 (14-06-73)... HYDROPHILIC TREATING SOLN - CONTG HIGH M.W. POLYELECTROLYTE FOR SOLID SURFACES.</p>	<p>A12-B5, A12-M. 2 99 non-ionic surfactants and/or OH-cpds. and/or polyalkyl- ene glycols. EXAMPLES 25 ml of a 0.5% aq. soln. of polytrimethyl-ammonium chloroethyl methacrylate having mw 1000000 was added to a 1 l. wind-screen washing device. A water-jet, resist- ing strong head-winds, was formed, and spread by wind- screen wiper to form a clear, transparent, coherent sec- tion over windscreen.</p>
<p>NEW Hydrophilic treating soln. for solid surfaces compris- es an aq. soln. of a cationactive high mol.wt. polyelectrol- yte, pref. used in 0.001-40% concn. USE Cleaning and wetting, esp. glass, parvic. for removing or preventing streaks formed on wind-screens through water-repellent dirt deposition or through use of cation- active water displacers in car-washing plants; also in dish-washing, to remove spots caused by hard water deposition, and for laboratory glass. ADVANTAGE Glass is left completely clear. DETAILS The cationactive polyelectrolytes may contain added</p>	<p>37725U</p>